

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2001-122812

(43) Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl. . C07C 29/152  
C07C 29/80  
C07C 29/92  
C07C 31/04  
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-306608

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22) Date of filing : 28.10.1999

(72) Inventor : SEIKI YOSHIO

IMAI TETSUYA

OZORA HIROYUKI

NAGAI HIDEAKI

KOBAYASHI KAZ

SONOBE HIROYUKI

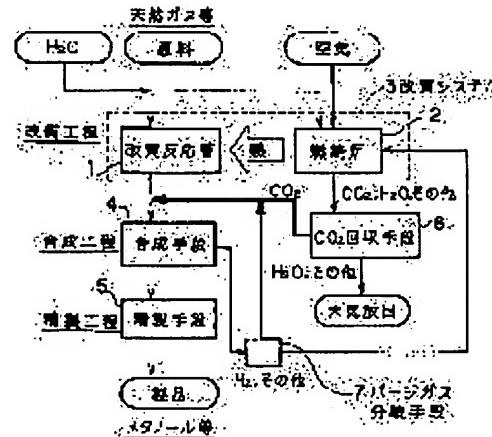
Digitized by srujanika@gmail.com

(54) APPARATUS AND METHOD FOR PRODUCING METHANOL

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an apparatus and a method for producing methanol by which carbon dioxide generated in a methanol production plant can be recovered and utilized to carry out a reduction, etc., in a raw material required for the production of the methanol.

**SOLUTION:** This apparatus for producing the methanol is obtained by installing a CO<sub>2</sub> recovering means 6 for recovering CO<sub>2</sub> generated in a combustion furnace 2 of a reforming means 3 and feeding the recovered CO<sub>2</sub> to a synthesizing means 4 and a purge gas branching means 7 for recycling and feeding a part of the purge gas from the synthesizing means 4 to the synthesizing means 4 in the apparatus for producing the methanol comprising the reforming means 3 for generating a synthesis gas consisting essentially of hydrogen, carbon hydrocarbon with a steam reforming furnace 1, the synth-



exothermic reaction of the synthesis gas on a methanol synthesizing catalyst and recovering crude methanol produced from the reactional gas in the liquid state and a purifying means 5 for distilling the recovered crude methanol and separating the crude methanol into wastewater containing low-boiling organic compounds and high-boiling organic compounds and the purified methanol.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-122812

(P2001-122812A)

(43)公開日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 07 C 29/152		C 07 C 29/152	4 H 0 0 6
29/80		29/80	4 H 0 3 9
29/92		29/92	
31/04		31/04	
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-306608

(22)出願日 平成11年10月28日(1999.10.28)

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 清木 義夫

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 今井 哲也

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74)代理人 100078499

弁理士 光石 俊郎 (外2名)

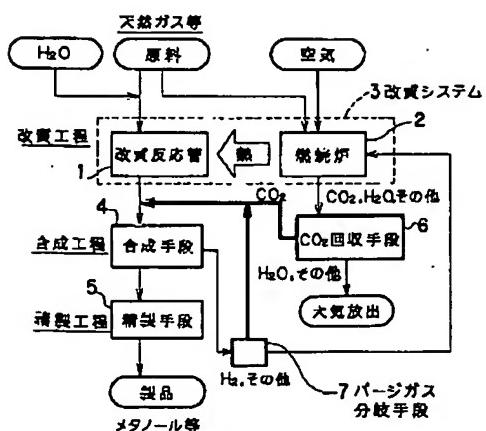
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタノール製造装置及び製造方法

(57)【要約】

【課題】 メタノール製造プラント内で発生する二酸化炭素を回収・利用してメタノール製造に必要な原料の削減等が図れるメタノール製造装置及び製造方法を提供する。

【解決手段】 水蒸気改質炉1により炭化水素から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを発生させる改質手段3と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段4と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段5とを備えたメタノール製造装置において、前記改質手段3の燃焼炉2で発生したCO<sub>2</sub>を回収して前記合成手段4に供給するCO<sub>2</sub>回収手段6と、同合成手段4からのバージガスの一部を同合成手段4にリサイクル供給するバージガス分岐手段7を設けた。



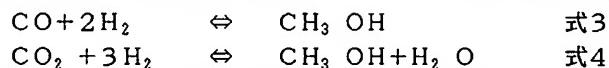
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、水蒸気改質炉により炭化水素から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、メタノール製造プラント内で発生した二酸化炭素を回収して前記合成手段に供給する供給手段と、同合成手段から排出された水素含有ガスの一部を同合成手段に戻すリサイクルラインを設けたことを特徴とするメタノール製造装置。

【請求項2】少なくとも、水蒸気改質炉により炭化水素から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、メタノール製造プラント内で発生した二酸化炭素を回収して前記合成手段に供給すると共に、同合成手段から排出された水素含有ガスの一部を同合成手段にリサイクル供給することを特徴とするメタノール製造方法。

【請求項3】前記回収により増加した二酸化炭素の反応に必要な水素の量となる水素含有ガス量をリサイクル供給することを特徴とする請求項2記載のメタノール製造方法。

【請求項4】前記水素含有ガス中から水素の一部を分離・回収してリサイクル供給することを特徴とする請求



【0005】そして、前記粗メタノールは精製工程に送られ、ここで、精製手段5としての蒸留塔で粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離し、メタノール等の製品が作られる。

【0006】また、前記燃焼炉2で発生したCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oとその他のガスはそのまま大気に放出されると共に、前記合成工程からのバージガス（水素含有ガス）は前記燃焼炉2で燃焼させてから大気に放出される。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前述したような従来の外熱型反応装置利用のメタノール製造プラントでは、原料の一部を燃焼炉2の燃料として使用し、発生したCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O等を大気に放出している。上記CO<sub>2</sub>の大気放出は、地球温暖化を防ぐ点で、メタノール製造プラントの商品価値を大きく下げることになる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項5】前記リサイクル供給しない他の水素含有ガスを前記改質工程の燃焼炉で燃焼させてから大気に放出することを特徴とする請求項2、3又は4記載のメタノール製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタノール製造装置及び製造方法に係り、特にメタノール製造プラント内で発生する燃焼ガスから二酸化炭素を回収・利用してメタノール製造に必要な原料の削減等を図ったメタノール製造装置及び製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、天然ガス等の炭化水素からメタノール（CH<sub>3</sub>OH）を製造する方法は、例えば図3に示す工程より行われることが知られている（特開平1-180841号公報等参照）。

【0003】これによれば、先ず、改質工程で、改質反応管（水蒸気改質炉）1と燃焼炉2を備えた改質システム（改質手段）3を用い、天然ガス等の原料（CH<sub>4</sub>）を水蒸気（H<sub>2</sub>O）と吸熱反応させて水素（H<sub>2</sub>）、一酸化炭素（CO）及び二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）を主成分とする合成ガスを発生させる。即ち、この改質工程では次の反応が行われるのである。CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ CO + 3H<sub>2</sub> 式1  
CO + H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 式2

【0004】次に、前記合成ガスは合成工程に送られ、ここで、合成手段4としてのメタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノール（CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O）を液状で回収する。即ち、この合成工程では次の反応が行われるのである。



【0008】そこで、メタノール製造プラント内で発生するCO<sub>2</sub>を回収し、天然ガス等と混合してメタノール製造用の原料とすることが望ましいが、この場合、合成ガスのCO<sub>2</sub>濃度が増加するため、合成工程において反応器内での温度上昇が起き易く、触媒活性の劣化が大きくなる危険性がある。

【0009】そのため通常は、合成ガスと反応器出口ガスの気相成分である循環ガスを任意の循環比（循環ガス量／合成ガス量）で混合してCO<sub>2</sub>濃度を調整している。しかしながら、CO<sub>2</sub>の濃度が増加するにつれ、この循環比も大きくなるため、合成工程の反応器容積が増大するという問題点があった。

【0010】本発明は、上述した実情に鑑みてなされたもので、その目的は、合成工程入口のCO<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>濃度を増加させることなく、メタノール製造プラント内で発生するCO<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>を回収・利用してメタノール製造に

必要な原料の削減等が図れるメタノール製造装置及び製造方法を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】斯かる目的を達成する本発明のメタノール製造装置は、少なくとも、水蒸気改質炉により炭化水素から $H_2$ 、 $CO$ 及び $CO_2$ を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、メタノール製造プラント内で発生した $CO_2$ を回収して前記合成手段に供給する供給手段と、同合成手段から排出された水素含有ガスの一部を同合成手段に戻すリサイクルラインを設けたことを特徴とする。

【0012】また、本発明のメタノール製造方法は、少なくとも、水蒸気改質炉により炭化水素から $H_2$ 、 $CO$ 及び $CO_2$ を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、メタノール製造プラント内で発生した $CO_2$ を回収して前記合成工程に供給すると共に、同合成工程から排出された水素含有ガスの一部を同合成工程にリサイクル供給することを特徴とする。

【0013】また、前記回収により増加した二酸化炭素の反応に必要な水素の量となる水素含有ガス量をリサイクル供給することを特徴とする。

【0014】また、前記水素含有ガス中から水素の一部を分離・回収してリサイクル供給することを特徴とする。

【0015】また、前記リサイクル供給しない他の水素含有ガスを前記改質工程の燃焼炉で燃焼させてから大気に放出することを特徴とする。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るメタノール製造装置及び製造方法を実施例により図面を用いて詳細に説明する。

【0017】[第1実施例] 図1は本発明の第1実施例を示す、メタノール製造装置及び製造方法のブロック図である。

【0018】図1において、従来例を示す図3と異なるのは、メタノール製造プラント内で発生した二酸化炭素( $CO_2$ )を回収して合成手段4に供給する供給手段として、改質システム3の燃焼炉2で発生した $CO_2$ を回収する $CO_2$ 回収手段6が設けられると共に、前記合成手段4から排出された水素( $H_2$ )含有ガス(バージガ

ス)の一部を同合成手段4に戻すリサイクルラインとして合成手段4と前記燃焼炉2を結ぶバージライン中にバージガス分岐手段7が設けられる点である。その他の構成は、図3と同様なので、図3と同一部材・部位には同一符号を付して詳しい説明は省略する。

【0019】このように構成されるため、先ず、改質工程で、改質反応管1と燃焼炉2を備えた改質システム3を用い、天然ガス等の原料を水蒸気と吸熱反応させて水素( $H_2$ )、一酸化炭素( $CO$ )及び二酸化炭素( $CO_2$ )を主成分とする合成ガスを発生させる(前述した式1及び式2参照)。

【0020】次に、前記合成ガスは合成工程に送られ、ここで、合成手段4としてのメタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノール( $CH_3OH + H_2O$ )を液状で回収する(前述した式3及び式4参照)。

【0021】この際、この合成手段4には、前記 $CO_2$ 回収手段6で回収した $CO_2$ がメタノール製造に必要な原料として供給される。

【0022】これにより、メタノール等の製品の製造量を増加させられることになるが、このままで、前記回収により $CO_2$ 濃度が増加し、反応工程における反応器内の温度上昇が起き易くなり、触媒活性の劣化が大きくなる危険性がある。

【0023】そこで、本実施例では、前記合成手段4からバージガスの一部をバージガス分岐手段7を介して合成手段4にリサイクル供給し、 $CO_2$ 濃度の減少を図る。即ち、前記回収により増加した $CO_2$ の反応に必要な水素の量となるバージガス量がリサイクル供給されるのである。

【0024】そして、前記粗メタノールは精製工程に送られ、ここで、精製手段5としての蒸留塔で粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノール( $CH_3OH$ )とに分離し、メタノール等の製品が作られる。

【0025】ところで、本実施例では、従来大気に排出していた $CO_2$ をメタノール製造用の原料とするため、大気に排出される $CO_2$ 量が削減される事になる。具体的には従来法と本実施例について、同量のメタノールを製造するために大気に排出する $CO_2$ 量を比較すると、従来法100に対して本実施例では60~70%が見込まれる。

【0026】また、本実施例では従来大気に排出していた $CO_2$ をメタノール製造用の原料とするためメタノール製造に必要な天然ガス量が削減されることになるが、反面、燃焼炉2で燃焼していたバージガス量が減少するため、燃焼用に供される天然ガス量を増加する必要がある。ところが、前者の必要天然ガス量の減少と後者の必要天然ガス量の増加を比較すると、前者の方が効果が大きく、全体では必要天然ガス量が減少される。具体的に

は、従来法と本実施例について、メタノールを製造するために必要な天然ガス量を比較すると、従来法100に対して本実施例では96~97%が見込まれる。

【0027】この結果、CO<sub>2</sub>の排出量削減とメタノール製造量の増加（換言すれば、メタノール製造に必要な原料の削減）が図れる。

【0028】また、本実施例では、前記バージガスを一部リサイクル供給するようにしたので、合成手段4に供給される合成ガスのCO<sub>2</sub>濃度増加を抑制できる。従って、合成工程における循環ガス動力の増大による機器の大型化やメタノール製造プラントの運転効率の悪化を回避することができる。

【0029】また、リサイクル供給しない他のバージガスは前記燃焼炉2で燃料として使用するので、燃焼炉2の燃焼用天然ガス量の低減が図れる。

【0030】【第2実施例】図2は本発明の第2実施例を示す、メタノール製造装置及び製造方法のブロック図である。

【0031】図2に示すように、この実施例は、第1実施例における合成手段4と燃焼炉2を結ぶバージライン中にH<sub>2</sub>分離手段8を設けて、該H<sub>2</sub>分離手段8で分離・回収した必要量のH<sub>2</sub>だけをリサイクル供給するようにしたもので、その他の構成は第1実施例と同様である。

【0032】この実施例によれば、第1実施例と同様の作用・効果が得られることに加えて、必要量（不足分）のH<sub>2</sub>だけをリサイクル供給することができ、リサイクルライン及び合成手段4における循環ガス動力の増大を最小限に抑えられるという利点がある。

【0033】尚、本発明は上記各実施例に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で各種変更が可能であることはいうまでもない。例えば、CO<sub>2</sub>の回収を改質システム3に限らず、メタノール製造プラント内の蒸気発生用ボイラ等で発生したCO<sub>2</sub>を回収するようにしても良い。

#### 【0034】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の請求項1に係るメタノール製造装置は、少なくとも、水蒸気改質炉により炭化水素から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、メタノール製造プラント内で発生した二酸化炭素を回収して前記合成手段に供給する供給手段と、同合成手段から排出された水素含有ガスの一部を同合成手段に戻すリサイクルラインを設けたことを特徴とするので、製品（メタノール等）を得るために必要な原

料（天然ガス等）の削減が可能となると共に、大気中に放出する二酸化炭素量の削減によりメタノール製造プラントの商品価値の向上が図れる。

【0035】本発明の請求項2に係るメタノール製造方法は、少なくとも、水蒸気改質炉により炭化水素から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、メタノール製造プラント内で発生した二酸化炭素を回収して前記合成工程に供給すると共に、同合成工程から排出された水素含有ガスの一部を同合成工程にリサイクル供給することを特徴とするので、製品（メタノール等）を得るために必要な原料（天然ガス等）の削減が可能となると共に、大気中に放出する二酸化炭素量の削減によりメタノール製造プラントの商品価値の向上が図れる。

【0036】本発明の請求項3に係るメタノール製造方法は、前記回収により増加した二酸化炭素の反応に必要な水素の量となる水素含有ガス量をリサイクル供給することを特徴とするので、請求項2と同様の作用・効果に加えて、リサイクルライン及び合成手段における循環ガス動力の増大による機器の大型化やプラントの運転効率の悪化を回避することができると共に、窒素の逃げ場を従前どおり確保することができるという利点がある。

【0037】本発明の請求項4に係るメタノール製造方法は、前記水素含有ガス中から水素の一部を分離・回収してリサイクル供給することを特徴とするので、請求項2と同様の作用・効果に加えて、必要量（不足分）の水素だけをリサイクル供給することができ、リサイクルライン及び合成手段における循環ガス動力の増大を最小限に抑えられるという利点がある。

【0038】本発明の請求項5に係るメタノール製造方法は、前記リサイクル供給しない他の水素含有ガスを前記改質工程の燃焼炉で燃焼させてから大気に放出することを特徴とするので、請求項2と同様の作用・効果に加えて、水素含有ガス中の水素及びメタンは、従前どおり燃料として使用でき、燃焼用の天然ガス量の低減が図れるという利点がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例を示す、メタノール製造装置及び製造方法のブロック図である。

【図2】本発明の第2実施例を示す、メタノール製造装置及び製造方法のブロック図である。

【図3】従来例のメタノール製造装置及び製造方法のブロック図である。

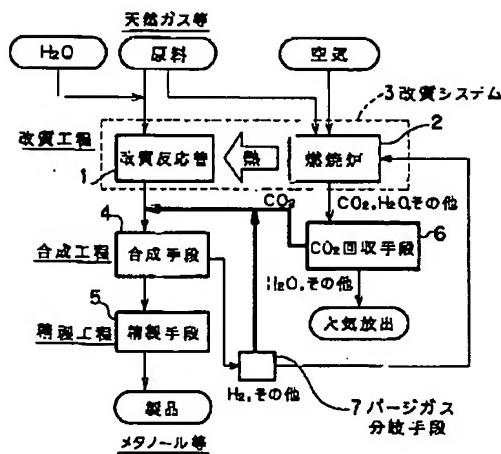
#### 【符号の説明】

1 改質反応管（水蒸気改質炉）

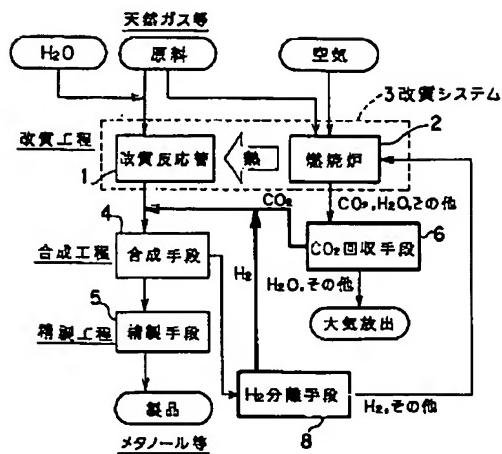
- 2 燃焼炉
- 3 改質システム（改質手段）
- 4 合成手段
- 5 精製手段

- 6 CO<sub>2</sub> 回収手段
- 7 パージガス分岐手段
- 8 H<sub>2</sub> 分離手段

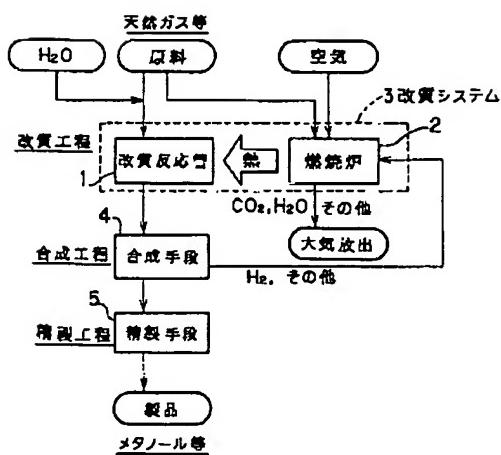
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 大空 弘幸  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内  
(72)発明者 永井 英彰  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

(72)発明者 小林 一登  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

(72)発明者 園部 浩之  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

F ターム(参考) 4H006 AA02 AA04 AC29 AD11 BD33  
BD52 BD84 BE20 BE40 BE41  
BE60 BN10 FE11  
4H039 CB20 CK22 CL35